

ПАНОВА ТАТЬЯНА МИХАЙЛОВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ДРЕВЕСНЫХ УГЛЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПИВОВАРЕНИЯ**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург
2020

Работа выполнена на кафедре химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО УГЛТУ)

Научный руководитель: **Юрьев Юрий Леонидович**
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»

Официальные оппоненты: **Богданович Николай Иванович**
доктор технических наук, заслуженный работник высшей школы РФ, профессор, ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет»

Тимербаев Наиль Фарирович
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»

Защита диссертации состоится «24» декабря 2020 года в 10-00 на заседании диссертационного совета Д.212.281.02 при ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» по адресу: 620100 г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, к. 401.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (www.usfeu.ru).

Автореферат разослан «___» _____ 2020 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, доцент

Шишкина Елена Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Одним из перспективных направлений переработки лиственной древесины является пиролиз с получением древесного угля, на основе которого можно синтезировать нанопористые углеродные материалы – модифицированные угли, такие как БАУ, ОУ и ДОУ. Важным направлением потребления модифицированных древесных углей является пищевая промышленность, в частности производство пива и напитков. В связи с этим изучение технологии и свойств модифицированных древесных углей, позволяющее расширить сферу их применения в пищевой промышленности, является актуальной задачей.

Степень разработанности темы. Вопросами получения и переработки древесного угля занимались Н.И. Богданович, А.Н. Грачев, А.Н. Завьялов, В.С. Петров, В.Н. Пиялкин, Р.Г. Сафин, Р.Р. Сафин, Ю.Л. Юрьев и др. Основное внимание при этом уделялось вопросам совершенствования технологических процессов. Вместе с тем вопросы расширения рынка сбыта получаемых нанопористых материалов требуют, по нашему мнению, дополнительных исследований.

Цель исследования: изучение закономерностей получения модифицированных древесных углей и возможности их применения в пищевой промышленности, в частности в технологии пивоварения.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- обоснование способов модификации древесного угля на основе изучения и анализа имеющейся научно-технической и патентной информации по теме работы;
- изучение физико-химических и технологических свойств модифицированных древесных углей в зависимости от способа и условий модификации;
- выявление основных закономерностей проведения модификации ДУ для определения оптимальных параметров процесса, обеспечивающих получение модифицированных древесных углей с высокими сорбционными и ионообменными свойствами;
- изучение закономерностей процесса сорбции модифицированными древесными углями (БАУ, ДОУ) ионов, содержащихся в исходной питьевой воде и влияющих на технологию получения и качество пива;
- выявление основных закономерностей сорбции модифицированным древесным углем ОУ белковых и полифенольных веществ с целью повышения качества пивного суслу и пива;
- оценка эффективности применения модифицированных древесных углей в технологии пивоварения;
- разработка технологии подготовки воды для производства пива и напитков и обработки пива с применением модифицированных древесных углей.

Объект исследования – углеродные нанопористые материалы, полученные модификацией березового древесного угля водяным паром или кислородом воздуха.

Предмет исследования – закономерности влияния технологических факторов активации и окисления на свойства модифицированных древесных углей,

определяющие эффективность их применения в пищевой промышленности, в частности пивоварении.

Научная новизна исследований:

Впервые предложена двухступенчатая обработка воды для пищевой промышленности с применением модифицированных древесных углей.

Получены новые знания о закономерностях сорбции белков и полифенолов модифицированным древесным углем. Доказана принципиальная возможность применения модифицированных древесных углей в технологии пивоварения.

Теоретическая значимость работы:

Выявлены закономерности влияния факторов активации и окисления березового древесного угля на сорбционные свойства модифицированных углей по извлечению ионов, содержащихся в исходной питьевой воде и влияющих на технологию и качество пива.

Выявлены закономерности сорбции модифицированным древесным углем полифенолов и белков, определяющих коллоидную стойкость пива.

Практическая значимость работы:

Показана возможность применения модифицированных древесных углей в производстве пива для стабилизации его качества.

Разработана технология двухступенчатой системы водоподготовки в пищевой промышленности с использованием модифицированных древесных углей.

Показана эффективность применения модифицированных древесных углей для доочистки воды в производстве пива и напитков.

Разработана технология обработки пива для стабилизации его коллоидной стойкости. Проведены опытные испытания установки водоподготовки (ООО «Щербаковская пивоварня», Челябинская обл.) и технологии обработки пива (ООО «Дикий Хмель», Свердловская обл.).

Методология и методы исследований. Методологической основой исследований являлись современные теоретические представления о процессах модификации древесного угля, математические методы статистического анализа.

Поставленные в работе задачи решались с применением современных физико-химических методов анализа, теории факторного эксперимента, регрессионного анализа, компьютерных графических и вычислительных программ. Проверка теоретических предпосылок и расчетов осуществлялась экспериментально в лабораторных условиях по принятым методикам и планам экспериментов.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Характер влияния основных действующих факторов процесса активации древесного угля из березовой древесины на выход и свойства активного угля марки БАУ-А.

2. Влияние основных технологических факторов процесса окисления БАУ-А на выход и качество окисленного угля.

3. Закономерность процессов адсорбции катионов (Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) и анионов (SiO_3^{2-} , NO_3^{2-}) модифицированными древесными углями.

4. Технология комплексной доочистки воды с использованием модифицированных древесных углей для производства пива и напитков.

5. Закономерности процессов адсорбции полифенолов и белков активным углем марки ОУ-А.

6. Технология применения модифицированных древесных углей для стабилизации стойкости пива.

Соответствие диссертационной работы паспорту научной специальности. Результаты, выносимые на защиту, относятся к пункту 11 - Химия и технология пирогенетических производств (паспорт специальности 05.21.03 Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины).

Достоверность выводов и результатов:

Достоверность результатов экспериментов обеспечена многократным повторением опытов, использованием современных методов анализа, использованием сертифицированного оборудования. Результаты лабораторных экспериментов и выводов подтверждены на практике при проведении опытно-промышленных испытаний. Обоснованность научных положений и выводов подтверждена публикациями и положительной оценкой представленных результатов на конференциях и симпозиумах. Положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными.

Личный вклад автора. Автором сформулированы основные идеи в постановке и решении задач теоретического, экспериментального и прикладного характера по теме диссертации. Под руководством автора проведены исследования сорбционных свойств модифицированных древесных углей по сорбции ионов, содержащихся в источнике питьевой воды и влияющих на технологию и качество пива, белков и полифенолов, определяющих физико-химическую стойкость пива. При непосредственном участии автора сконструированы опытные установки для доочистки воды и обработки пива с применением модифицированных древесных углей, проведены их лабораторные и опытно-промышленные испытания.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались в докладах автора на Международных конгрессах, симпозиумах и научно-технических конференциях: IOP Conference: Earth and Environmental Science. IV scientific-technical conference «Forests of Russia: Policy, Industry, Science and Education» (St. Petersburg, 2019 г.), Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения В.М. Резникова (Минск, 2018 г.), V московском Международном конгрессе «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (Москва, 2009 г.), V и VI Международных евразийских симпозиумах (Екатеринбург, 2010-2011г.), VII Международной научно-технической конференции «Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса в рамках концепции 2020» (Екатеринбург, 2009 г.), X Международной научно-технической конференции «Лесотехнические университеты в реализации концепции возрождения инженерного образования: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса (Екатеринбург, 2015 г.), Всероссийских научно-практических конференциях «Научное творчество молодежи - лесному комплексу России (2010–2017 гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 29 работ, в том числе 7 в изданиях, рекомендованных ВАК, один патент на полезную модель и одно свидетельство о регистрации программы на ЭВМ.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 39 таблиц. Работа состоит из введения, 6 глав, заключения, библиографического списка, включающего 182 ссылки на отечественные и зарубежные работы, и 2 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы, указаны положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен аналитический обзор научно-технической и патентной информации по теме диссертационной работы. Приведена характеристика структуры и свойств древесного угля, рассмотрены и проанализированы вопросы получения модифицированных древесных углей, особенности их строения, свойств и применения в пищевой промышленности и в частности в пивоварении. Обоснован выбор направления диссертационных исследований.

Во **второй главе** описаны методики получения и анализа модифицированных древесных углей (БАУ-А, ОУ-А, ДОУ), определения их структуры, свойств и расчета сорбционных и кинетических характеристик.

В **третьей главе** описаны результаты экспериментальных исследований по влиянию параметров активации березового древесного угля водяным паром на выход и свойства активного древесного угля.

Определяющими факторами активации выбраны: температура X_1 , °С; удельный расход пара X_2 , кг/кг ДУ; продолжительность активации X_3 , ч. Полученные активные угли оценивали по выходу Y_1 , %; суммарному объему пор (СОП) Y_2 , см³/г; сорбционной активности по йоду Y_3 , %.

В результате получены следующие математические модели в кодированном виде, адекватно описывающие процесс активации березового ДУ:

$$Y_1 = 65,6 - 5,5 X_1 - 7,0 X_2, \quad (1)$$

$$Y_2 = 3,03 + 0,10 X_1 + 0,20 X_2 + 0,10 X_3, \quad (2)$$

$$Y_3 = 65,2 + 6,4 X_1 + 5,9 X_2 + 0,7 X_3. \quad (3)$$

Установлено, что повышение температуры X_1 и удельного расхода водяного пара X_2 в изучаемом диапазоне приводят к снижению выхода АУ. Пониженные значения температуры активации способствуют развитию однородной микропористости, повышенные температуры развивают переходные поры и макропористость. Продолжительность активации X_3 значимого влияния на выход АУ не оказывает.

Все рассмотренные факторы прямо влияют на сорбционные свойства синтезированного АУ. На СОП большее влияние оказывает удельный расход пара, на активность по йоду – температура и расход пара.

Установлено, что при активации наибольшее влияние на развитие микропористой структуры активных углей оказывает удельный расход водяного пара.

В результате оптимизации определены и рекомендованы следующие условия синтеза активного угля из ДУ: удельный расход пара на активацию 1,2...1,4 кг/кг ДУ; температура активации 820...830 °С; продолжительность активации 1,75 ч.

В данном режиме путем активации водяным паром в барабанной печи с Z-образной вставкой получен активный уголь, характеристика которого превышает требования ГОСТ 6217.

На модельных растворах Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} в статических условиях изучены сорбционные свойства полученного АУ, построены изотермы сорбции и рассчитаны характеристики процесса адсорбции.

Установлено, что сорбция катионов марганца и цинка протекает самопроизвольно и осуществима в любых условиях. Активный уголь марки БАУ обладает более высокой сорбционной способностью по извлечению катионов цинка, чем катионов марганца. Сорбция катионов Fe^{3+} АУ в отличие от сорбции марганца и цинка протекает не по механизму ионного обмена, а имеет коагулятивный характер.

В четвертой главе приведены результаты исследования закономерностей окисления углеродной нанопористой матрицы воздухом. В качестве сырья для окисления использовали АУ, полученный при оптимальных условиях активации.

Для определения закономерностей процесса окисления и разработки технологических режимов было проведено планирование эксперимента. Учитывая сложность объекта и трудность выявления достоверного влияния множественных переменных факторов окисления на выходные параметры ДОУ, эксперимент проводили при постоянном значении продолжительности, равном 24 ч. В качестве независимых переменных факторов были выбраны: X_1 – удельный расход воздуха, $\text{дм}^3/(\text{г}\cdot\text{ч})$; X_2 – температура, $^{\circ}\text{C}$. Процесс окисления оценивали по: Y_1 – величина СОЕ ДОУ, $\text{мг}\cdot\text{экв}/\text{г}$, Y_2 – обгар, %.

После обработки получены математические модели, адекватно описывающие процесс окисления продолжительностью 24 ч.

$$Y_1 = -33 + 2,48X_1 + 0,26X_2 - 1,29X_1^2 - 0,0005X_2^2 - 0,004X_1X_2, \quad (4)$$

$$Y_2 = -92,9 - 24,6X_1 + 0,53X_2 - 7,7X_1^2 + 0,00004X_2^2 + 0,23X_1X_2. \quad (5)$$

На основании результатов оптимизации, проведенной в подсистеме «Поиск решения» в электронных таблицах MS Excel, рекомендован следующий режим окисления АУ с целью получения ДОУ со значениями СОЕ более 2,2 $\text{мг}\cdot\text{экв}/\text{г}$ и обгаром менее 57 %: продолжительность окисления 24 ч; удельный расход воздуха 0,55 $\text{дм}^3/(\text{г}\cdot\text{ч})$; температура окисления 250 $^{\circ}\text{C}$.

Качественные показатели ДОУ, представленные в таблице, показывают, что полученный окисленный уголь по всем показателям соответствует требованиям ТУ 13-0281078-63-89.

Показатели качества древесного окисленного угля

Показатель	Значение	
	ТУ 13-0281078-63-89	Экспериментальный
СОЕ по щелочи, $\text{мг}\cdot\text{экв}\cdot\text{г}^{-1}$, не менее	2,0	2,25
Массовая доля золы, %, не более	10,0	2,6
Суммарный объем пор по влагоемкости, $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$, не менее	1,6	2,1
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{дм}^3$, не более	240	234

Важной характеристикой модифицированных древесных углей является их удельная поверхность. Результаты сорбции азота различными видами углей, проведенной на приборе для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов «СОРБИ № 4.1» многоточечным методом БЭТ, представлены на рисунке 1. Видно, что модифицированные древесные угли (БАУ-А и

ДОУ) характеризуются значительно более развитой поверхностью в сравнении с древесным углем. У окисленного угля в сравнении с активным наблюдается увеличение поверхности за счет формирования вторичной микропористости.

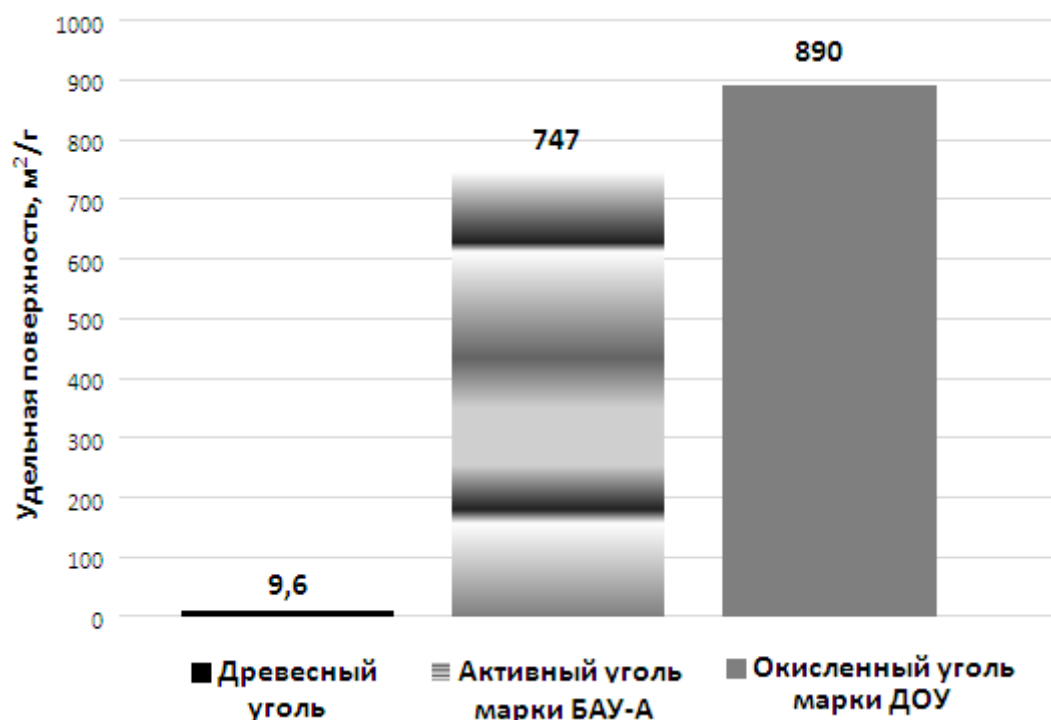


Рисунок 1 – Удельная поверхность древесных углей

На рисунках 2 и 3 представлена структура активного угля на древесной основе.

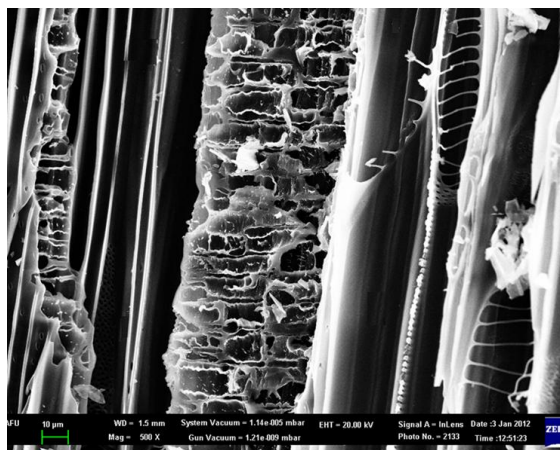


Рисунок 2 – Структура активного древесного угля с увеличением 10^3

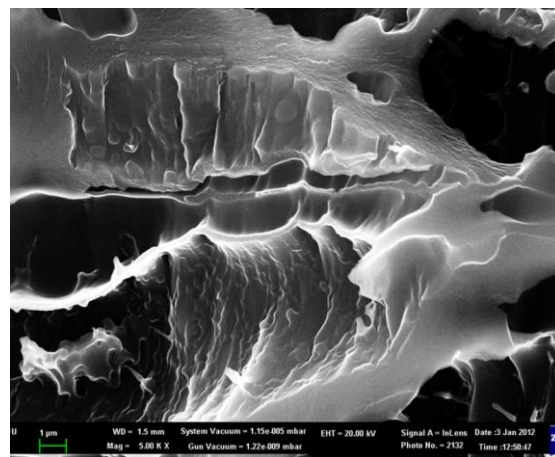


Рисунок 3 – Фрагмент структуры тот же с увеличением 10^4

Следует отметить, что в угле сохранены элементы микроструктуры исходного сырья. Пористая структура носит неоднородный и нерегулярный характер и зависит от морфологии исходной древесины.

В статических условиях проведены эксперименты по изучению сорбционных свойств древесного окисленного угля по отношению к катионам Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} ,

Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Определены коэффициенты распределения, рассчитаны константы скорости сорбции.

В результате проведенных исследований нами выяснено, что кинетика сорбции изучаемых катионов на окисленном угле описывается уравнением первого порядка. По величине констант скорости сорбции исследованные катионы можно расположить в следующий ряд: $Fe^{3+} > Fe^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$.

Производство модифицированных древесных углей из березового ДУ рекомендуется осуществлять согласно технологической схеме, показанной на рисунке 4.

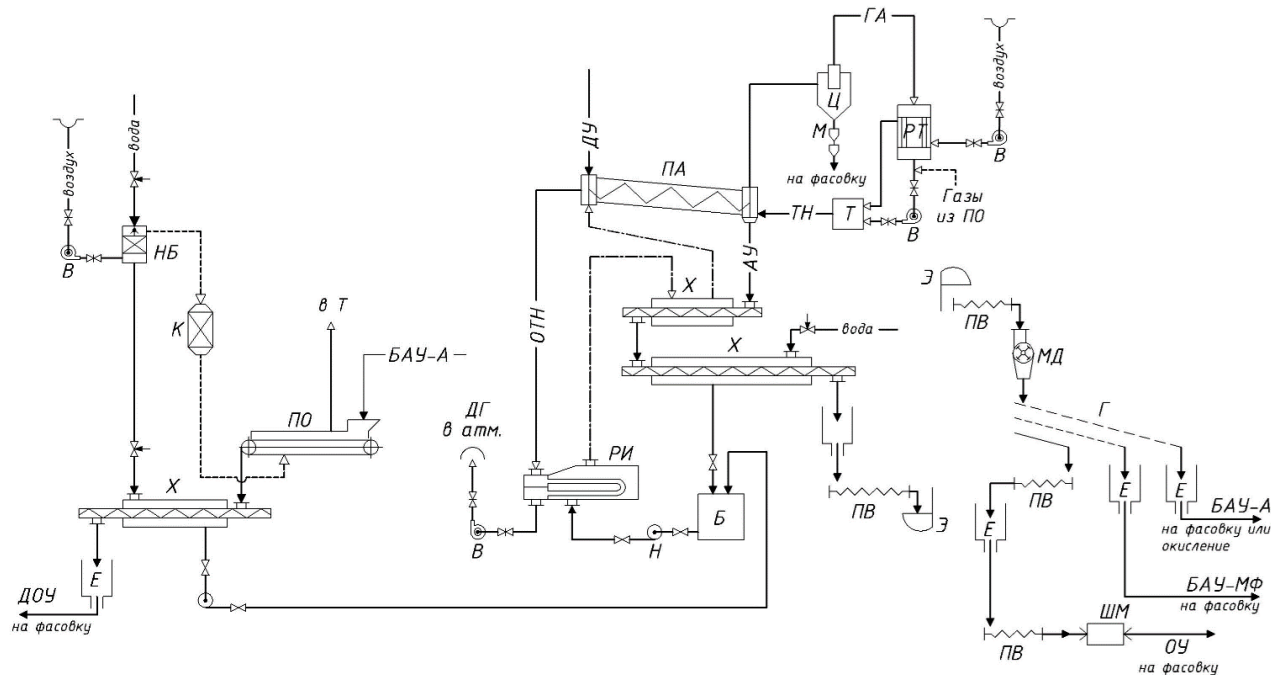


Рисунок 4 – Технологическая схема производства модифицированных углей из древесного угля

Аппараты: ПО – реактор; ПА – печь активации; РИ – рекуператор-испаритель; РТ – рекуператор; Х – холодильник; К – калорифер; ПВ – питатель винтовой; Э – элеватор; МД – молотковая дробилка; ШМ – шаровая мельница; Г – грохот; Т – топка; Ц – циклон; В – вентилятор; НБ – насадочный абсорбер; Е – бункер; М – затвор типа «мигалка»; Б – бак.

Потоки: ТН – теплоноситель; ОТН – отработанный теплоноситель; ГА – газы активации; ДУ – древесный уголь; АУ – активный уголь; ДГ – дымовые газы; ДОУ – древесный окисленный уголь

Схема включает стадию активации ДУ водяным паром в печи активации с вращающейся зигзагообразной вставкой, обеспечивающей пульсирующее давление (от 100 до 7000 Па) при коэффициенте заполнения канала до 50 %, что позволяет повысить выход активного угля и снизить его себестоимость. Газы активации рекомендуется направлять в топку для сжигания с целью получения теплоносителя. Использование внешнего подвода тепла на стадии активации позволяет повысить теплотворную способность газов активации за счет исключения разбавления их транзитным теплоносителем, а отсутствие теплоносителя в зоне активации снижает скорость газового потока и практически исключает унос продукта из аппарата.

Окисление активного угля кислородом воздуха проводится в реакторе с движущейся металлической сеткой, обеспечивающей перемещение угля. Высота слоя угля регулируется и поддерживается на постоянном уровне заслонками, что обеспечивает равномерность процесса окисления и высокое качество продукта. Воздух для окисления предварительно увлажняется в насадочном абсорбере и нагревается в калорифере.

Данная технология позволяет получать все марки модифицированных древесных углей – БАУ, ДОУ, ОУ.

В **пятой главе** представлены результаты экспериментальной оценки модифицированных древесных углей для применения в пищевой промышленности при подготовке воды. Вода в производстве напитков относится к основному сырью, которое не только определяет органолептические свойства продукта, но и влияет на весь технологический процесс. Анализ природных вод Уральского региона показал превышение нормативных значений по некоторым компонентам, таким как, железо марганец, цинк, магний, кальций, нитрат- и силикат-ионы. Проведенные нами исследования по влиянию данных ионов на биохимические процессы в производстве пива доказали необходимость корректировки состава воды в технологии пивоварения.

Экспериментальную оценку сорбционных свойств модифицированных древесных углей БАУ и ДОУ проводили на артезианской воде из скважины, расположенной на территории ООО «Щербаковская пивоварня» (Челябинская обл.). Результаты представлены на рисунках 5-10.

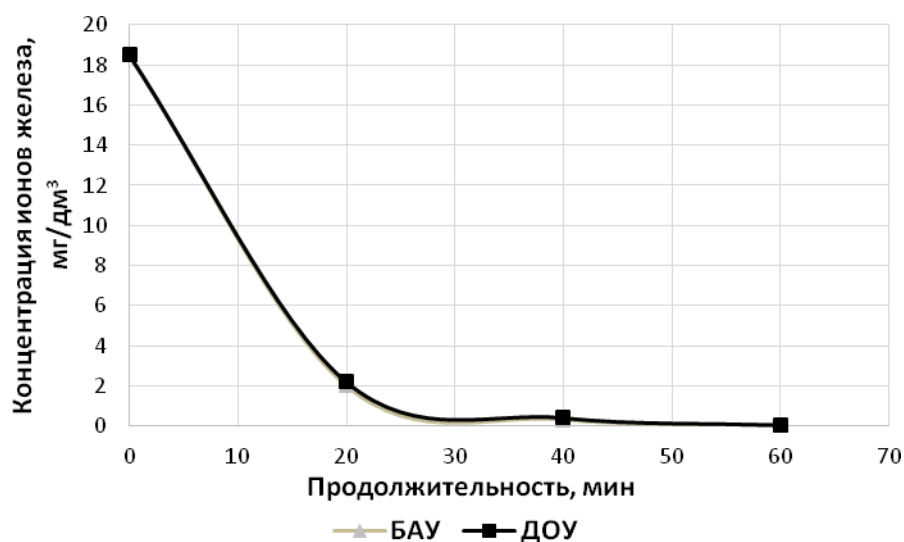


Рисунок 5 – Влияние продолжительности обработки воды и вида сорбента на содержание ионов железа

Данные рисунков 5 и 6 свидетельствуют, что оба вида углей (и активный, и окисленный) обладают хорошими сорбционными свойствами по отношению к ионам железа, кальция и магния, содержащимся в обрабатываемой воде.

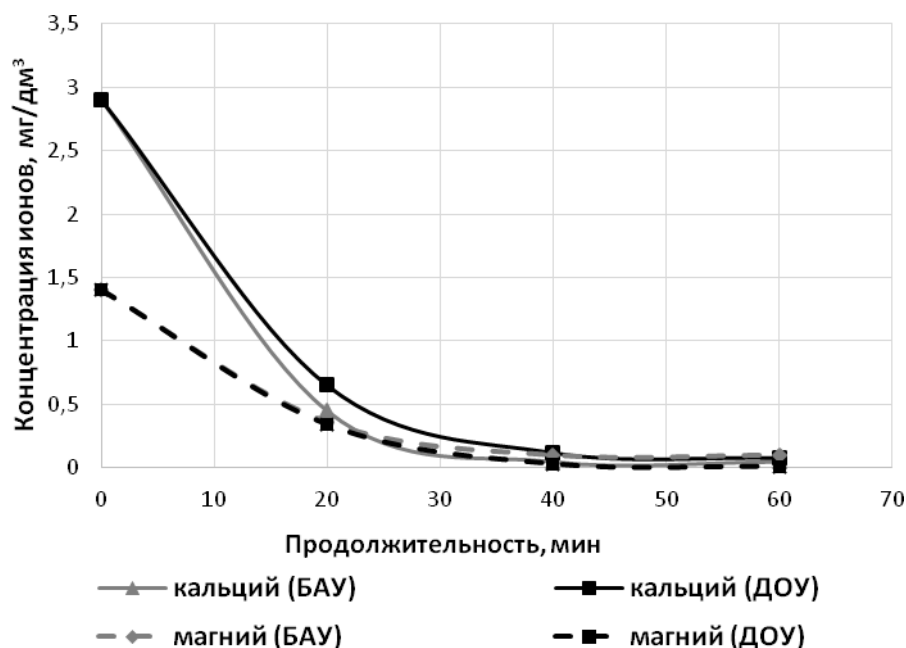


Рисунок 6 – Влияние продолжительности обработки воды и вида сорбента на содержание ионов магния и кальция

Результаты по извлечению катионов марганца, представленные на рисунке 7, показали, что активная сорбция марганца активным углем наблюдается уже в первые 20 мин обработки воды, что объясняется склонностью ионов марганца к образованию гидратных соединений. Сорбционное извлечение марганца окисленным углем, являющимся катионообменником, протекает замедленно. Зависимость продолжительности обработки воды на изменение концентрации ионов цинка, показанная на рисунке 8, свидетельствует, что поглощение данного сорбата быстрее и глубже протекает на окисленном угле, что доказывает его катионообменные свойства.

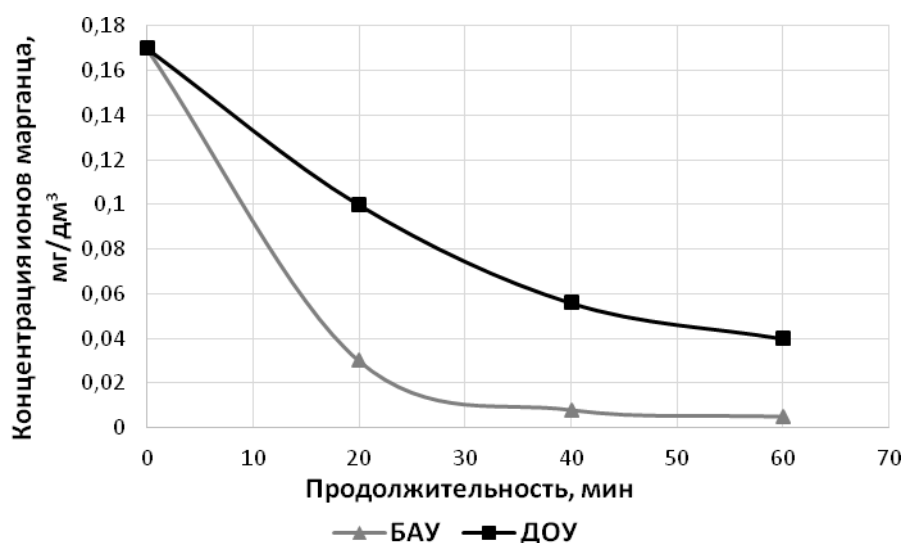


Рисунок 7 – Влияние продолжительности обработки воды и вида сорбента на содержание ионов марганца

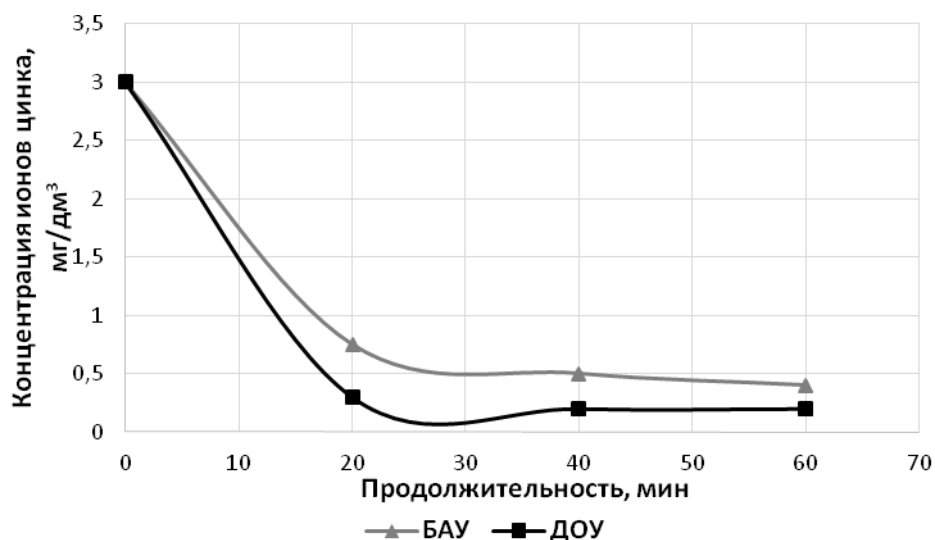


Рисунок 8 – Влияние продолжительности обработки воды и вида сорбента на содержание ионов цинка

При обработке воды можно снизить концентрацию нитрат-ионов до требуемых значений как окисленным, так и активным модифицированным древесным углем. Однако характер зависимости, показанный на рисунке 9, при использовании разных углей сильно отличается. В первый период наблюдается значительное снижение концентрации нитрат-ионов при контакте с активным углем, что подтверждает его выраженные анионообменные свойства. При использовании окисленного угля снижение нитратов происходит за счет его высокой сорбционной способности.

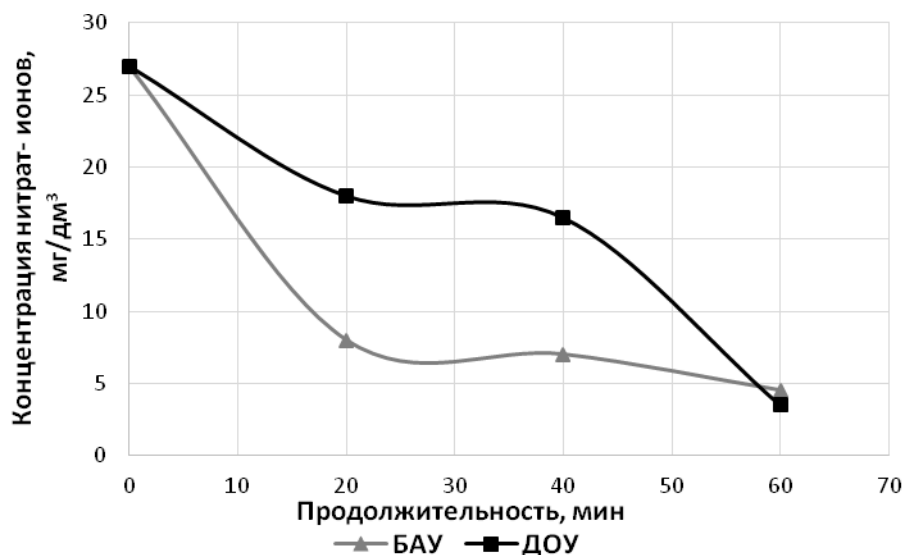


Рисунок 9 – Влияние продолжительности обработки воды и вида сорбента на содержание нитрат-ионов

Силикаты в водном растворе преимущественно находятся в коллоидной форме, за счет чего их сорбция более интенсивно протекает на окисленном угле (см. рисунок 10). В течение часовой обработки воды окисленным углем

концентрация силикатов снизилась более чем в 6 раз, в то время как при использовании БАУ наблюдается только двукратное снижение концентрации данного сорбата.

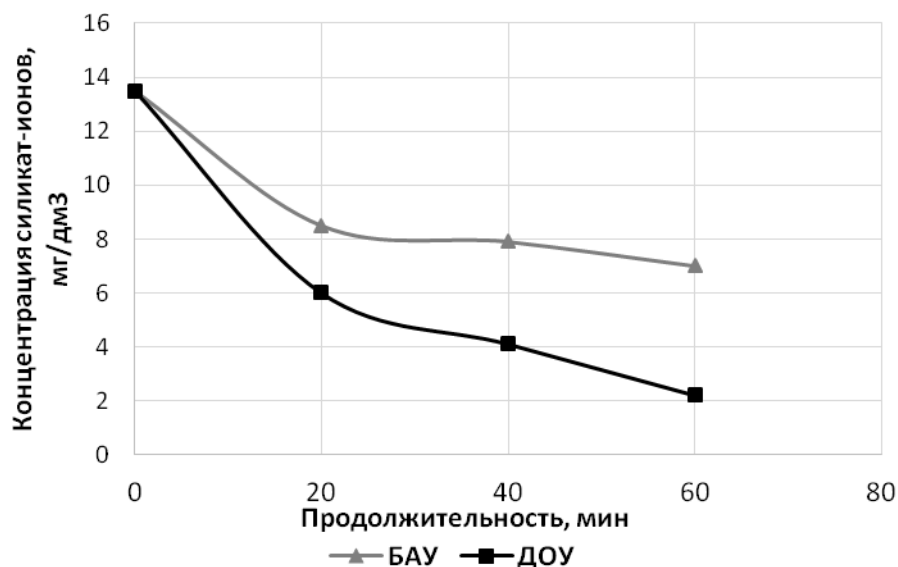


Рисунок 10 – Влияние продолжительности обработки воды и вида сорбента на содержание силикат-ионов

Полученные результаты свидетельствуют, что обработка воды модифицированными древесными углями позволяет снизить концентрации нежелательных ионов до требуемых значений. В целом следует отметить, что БАУ проявляет себя как активный сорбент катионов, находящихся в воде преимущественно в коллоидной и гидратной форме (железо, марганец, кальций), а также анионов, что подтверждает его выраженные анионообменные свойства. Установлено, что адсорбция ионов Fe^{3+} активным углем протекает в основном за счет коагуляции.

Окисленный древесный уголь, являясь активным катионообменником, хорошо проявляет себя по отношению к ионам цинка, магния, железа и обладает хорошими сорбционными свойствами по отношению к анионам.

Эксперименты по определению сорбционной емкости двухступенчатой установки с активным и окисленным углями, проведенные в динамических условиях, показали, что продолжительность работы угольных фильтров при производственной скорости фильтрации составила 10 ч. На основе результатов эксперимента предложена технология подготовки воды до требований ТИ 10-5031536-79-10 производительностью 20 тыс.м³ воды в год на базе ООО «Щербаковская пивоварня». Цикл между заменой загрузки фильтров составляет 1 год. При жесткости исходной воды выше 4 мг·экв/дм³ мы предлагаем ввести в схему водоподготовки Na-катионитовый фильтр, чтобы снизить нагрузку на угольные фильтры. Схема подготовки воды представлена на рисунке 11.

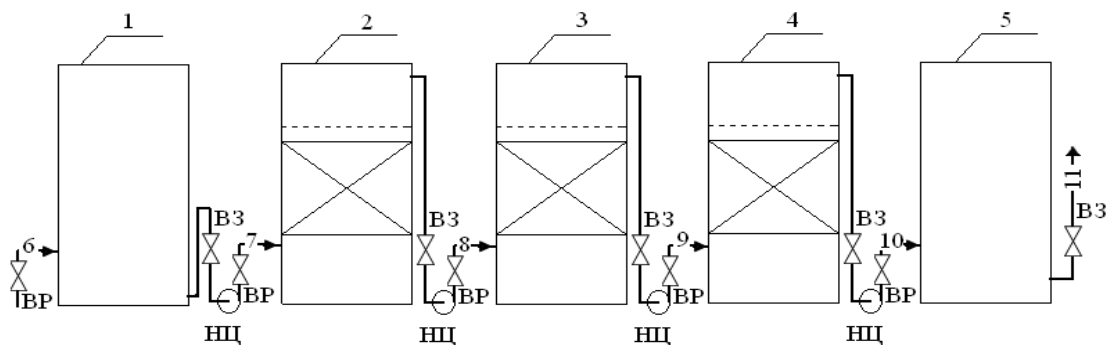


Рисунок 11 – Схема установки для подготовки воды

Оборудование: 1 – накопительная емкость исходной воды; 2 – колонка с КУ; 3 – колонка с активным древесным углем; 4 – колонка с древесным окисленным углем; 5 – накопительная емкость подготовленной воды.

Потоки: 6, 7 – исходная вода; 8, 9 – частично обессоленная вода; 10, 11 – подготовленная вода

В **шестой главе** приведены результаты экспериментальной оценки свойств модифицированных древесных углей для стабилизации стойкости пива. От показателя стойкости пива зависят не только органолептические свойства пива, но и продолжительность его хранения, что, в свою очередь, определяет регион сбыта продукции и, соответственно, объем выпускаемой продукции. Недостаточная стойкость приводит к повышению возврата пива производителю и тем самым отрицательно сказывается на экономической эффективности производства.

Сорбционные характеристики модифицированного древесного угля ОУ по извлечению полифенолов изучали в сравнении с таковыми у кизельгура на модельных растворах танина. Значения предельной адсорбции для угля ОУ-А, найденные по Ленгмюру ($\Gamma_{\infty}=0,17$ ммоль/г) и Фрейндлиху ($\Gamma_{\infty}=0,19$ ммоль/г), различаются незначительно и подтверждают высокие сорбционные свойства активного угля по сорбции танина в отличие от кизельгура ($\Gamma_{\infty}=0,015$ ммоль/г), характеризующегося слабой сорбционной способностью к данному адсорбату.

Для установления характера зависимости от дозировки модифицированного угля и продолжительности обработки на состав и свойства пива был поставлен планированный эксперимент. В качестве объекта для изучения сорбционных свойств угля ОУ-А использовали нефilterованное пиво производства ООО «Дикий Хмель», п. Белоярский Свердловской области.

Варьируемые факторы: X_1 – продолжительность действия сорбента, мин; X_2 – дозировка сорбента, %.

Выходные параметры: Y_1 – концентрация полифенолов (антоцианогенов), мг/дм³; Y_2 – концентрация высокомолекулярной фракции белков, мг/100 см³; Y_3 – концентрация этилового спирта, % об.; Y_4 – цветность пива, цв. ед.

В результате получены математические модели в кодированном виде, адекватно описывающие процесс обработки пива модифицированным углем ОУ:

$$Y_1 = 33,8 - 1,25X_1 - 1,2X_2 + 0,75X_1 X_2, \quad (6)$$

$$Y_2 = 13,9 - 0,73X_1 - 0,24X_2 + 0,23X_1 X_2, \quad (7)$$

$$Y_3 = 3,95 - 0,01X_1 - 0,02X_2, \quad (8)$$

$$Y_4 = 0,6 - 0,02X_2 + 0,006X_1 X_2. \quad (9)$$

Из уравнений видно, что оба фактора вызывают снижение концентрации полифенолов (антоцианогенов) и высокомолекулярных белков, что способствует снижению образования помутнения в пиве и повышению его коллоидной стойкости. В то же время данные факторы приводят к незначительному уменьшению концентрации этанола и снижению цветности.

Анализ результатов с учетом введения ограничений по ряду показателей (содержание спирта и цветность) позволил определить оптимальные условия процесса обработки пива активным осветляющим углем с целью повышения коллоидной стойкости пива: продолжительность обработки углем 6...8 мин, дозировка угля 0,165%.

Обработка пива по рекомендуемому варианту позволит снизить содержание полифенолов до 32...35 мг/дм³ и высокомолекулярных фракций белков до 13...13,5 мг/100 см³, что соответствует пиву высокой коллоидной стойкости.

На основе результатов исследования нами рекомендована технология обработки нефilterованного пива активным углем марки ОУ-А, схема которой представлена на рисунке 12.

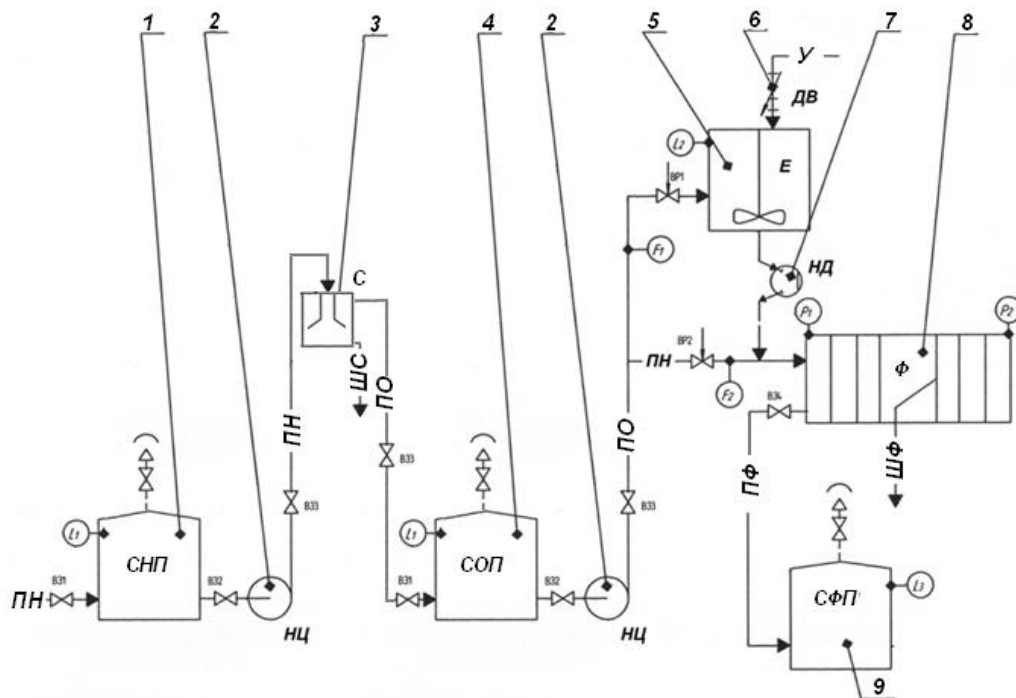


Рисунок 12 – Схема обработки нефilterованного пива углем марки ОУ-А

Оборудование: 1 – сборник нефilterованного пива (СНП); 2 – насос центробежный (НЦ); 3 – сепаратор (С); 4 – сборник осветленного пива (СОП); 5 – емкость для обработки пива углем (Е); 6 – дозатор весовой (ДВ); 7 – насос дозирующий (НД); 8 – фilter-пресс (Ф); 9 – сборник фilterованного пива (СФП)

Потоки: ПН – пиво нефilterованное; ПО – пиво осветленное; ШС – шлам сепарации; У – уголь марки ОУ-А; ПФ – пиво фilterованное; ШФ – шлам фilterации

Пиво нефilterованное из отделения дображивания и созревания пива поступает в сборник СНП 1, откуда центробежным насосом НЦ 2 перекачивается в сепаратор С 3 для отделения дрожжей и других взвесей. Осветленное пиво собирается в сборнике СОП 4, из которого перекачивается на стадию обработки

пива активным углем марки ОУ-А. В емкости Е 5 пиво обрабатывается углем, который подается весовым дозатором ДВ 6. После обработки в течение заданной продолжительности суспензия с помощью дозирующего насоса НД 7 направляется в фильтр-пресс Ф 8, где суспензия фильтруется через опорный картон. Обработанное фильтрованное пиво далее направляется в сборник СФП 9, где выдерживается не менее 8 ч и перекачивается на дальнейшую обработку методом пастеризации или на розлив.

Перспективы внедрения данной технологии связаны с увеличением коллоидной стойкости продукта за счет замены обработки пива кизельгуром на использование нанопористого материала на основе модифицированного древесного угля. Эксплуатационные затраты на обработку пива по предлагаемой и традиционной технологии соизмеримы. За счет повышения стойкости уменьшится доля возврата пива на 1...1,5% , в результате затраты на производство 1000 дал снизятся на 8...9 тыс. руб. Для завода средней мощности с объемом производства пива около 500 тыс. дал/год экономия средств составит более 4,5 млн руб. в год.

За счет существенного улучшения качества производимого пива имеется возможность перехода производства от рядовых сортов пива стоимостью 500...1000 руб./дал к более элитным сортам стоимостью 1200...2000 руб./дал. В условиях пивоваренного завода «Дикий Хмель» ожидаемый экономический эффект составит 78 млн руб. в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Изучен характер влияния основных технологических факторов процессов активации и окисления на выход и свойства модифицированных древесных углей (БАУ, ОУ, ДОУ).

2 Показано, что при активации ДУ наибольшее влияние на развитие микропористой структуры активных углей оказывает удельный расход водяного пара.

3 Рекомендовано проводить процесс окисления АУ с целью получения ДОУ с СОЕ более 2,2 мг·экв/г и обгаром менее 57% в течение 24 ч при температуре 250 °С и удельном расходе воздуха 0,55 дм³/(г·ч).

4 Получены образцы модифицированных древесных углей с высокими сорбционными и ионообменными свойствами.

5 Изучен характер сорбции модифицированными древесными углями (БАУ, ДОУ) ионов, содержащихся в воде и влияющих на качество пива, в статических и динамических условиях.

6 Разработана и запатентована технология подготовки воды для производства пива и напитков с применением модифицированных древесных углей, обеспечивающая доочистку артезианской воды от содержащихся в избыточном количестве ионов до требований ТИ 10-5031536-79-10.

7 Изучены закономерности процесса сорбции модифицированным древесным углем ОУ-А белковых и полифенольных веществ.

8 Разработана технология обработки пива модифицированным углем ОУ.

9 С положительными результатами проведены испытания модифицированных древесных углей на ООО «Щербаковская пивоварня» и ООО

«Дикий Хмель», показывающие эффективность их применения в технологии пивоварения.

В приложениях к работе приведены акты опытно-промышленных испытаний модифицированных древесных углей на ООО «Щербаковская пивоварня» (Челябинская обл.) и ООО «Дикий Хмель» (Свердловская обл.).

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях из списка ВАК:

1. Юрьев, Ю.Л. Применение модифицированных древесных углей для улучшения солевого состава воды в пивоварении / Ю.Л. Юрьев, **Т.М. Панова**, Н.А. Дроздова // Лесной журнал. - Архангельск. - 2010. - №1. - С. 134-138.

2. Юрьев, Ю.Л. Исследование возможности применения древесного угля для стабилизации пива / Ю.Л. Юрьев, **Т.М. Панова**, Н.А. Дроздова, К.Ю. Тропина// Лесной журнал. - Архангельск. - 2010. - №5. - С. 120-124.

3. Юрьев, Ю.Л. Доочистка артезианской воды с применением модифицированных древесных углей/ Ю.Л. Юрьев, Н.А.Дроздова, **Т.М. Панова** // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - Т. 16. - №19. - С. 85-86.

4. Юрьев, Ю.Л. Применение модифицированных древесных углей в пищевой промышленности/ Ю.Л. Юрьев, **Т.М. Панова**// Вестник Технологического университета. - 2017. - Т. 20. - № 4. - С. 137-138.

5. Евдокимова, Е.В. Влияние активного угля на степень извлечения полифенолов из пивного сусла/ Е.В. Евдокимова, **Т.М. Панова**, Ю.Л. Юрьев //Вестник технологического университета. - 2017. - Т. 20. - №6. - С. 124-126.

6. **Панова, Т.М.** Влияние нитрат- и силикат-ионов на динамику потребления глюкозы дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* W-95/Т.М. Панова, П.В. Энкениколай, Ю.Л. Юрьев // Вестник Технологического университета. - 2016. - Т. 19. - №16. - С. 138-140.

7. Евдокимова, Е.В. Особенности структуры и свойств активных углей, полученных из осинового древесного сырья/ Е.В. Евдокимова, **Т.М. Панова**, Ю.Л. Юрьев// Деревообрабатывающая промышленность. - 2020. - №2. - С. 87-92.

Патент:

8. Пат. 96367 Российская Федерация, МПК C02F 1/00. Устройство для подготовки воды / Ю.Л. Юрьев, Н.А. Дроздова, К.Ю. Тропина, О.С. Пономарев, **Т.М. Панова**; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет». – № 96367; заявл. 26.02.2010; опубл. 27.07.2010, Бюл. № 21. – 2 с.: ил.

Свидетельство о регистрации программ для ЭВМ:

9. Свид. 2020613125 Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. Программа расчета выхода и качества березового угля из древесины горельников / Ю.Л. Юрьев, Е.В. Побединский, Е.В. Халимов, **Т.М. Панова**; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (RU). - №2020612138; заявл.27.02.2020; опубл. 10.03.2020, Реестр программ для ЭВМ. - 1 с.: 1,62 Мб.

Прочие публикации:

10. Yevdokimova, E. Options for processing of aspen wood to carbon materials/ E. Yevdokimova, **Т. Панова** // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IV scientific-technical conference «Forests of Russia: Policy, Industry, Science and Education». 2019. - С. 1-5
11. Евдокимова, Е.В. Некоторые характеристики процесса сорбции белков и полифенолов на активном угле/Е.В. Евдокимова, Э.З. Хаснуллин, **Т.М. Панова**, Ю.Л. Юрьев// Леса России и хозяйство в них. - 2016. - №3 (58). - С. 64-67.
12. Евдокимова, Е.В. Исследование возможности применения модифицированных древесных углей для повышения стойкости пива/ Е.В. Евдокимова, **Т.М. Панова**, Ю.Л. Юрьев // Химия. Экология. Урбанистика. - 2017. - Т. 1. - №6. - С. 485-491.
13. Юрьев, Ю.Л. Основные направления производства и переработки древесного угля /Ю.Л. Юрьев, **Т.М. Панова**//Химия и химическая технология переработки растительного сырья: материалы докладов Международ. науч.-техн. конф., посвященной 100-летию со дня рождения В. М. Резникова. Белорусский государственный технологический университет, – Минск, 2018. - С. 20-22.
14. Энкениколай, П.В. Влияние катионов некоторых металлов на динамику ферментации глюкозы дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* W-95/П.В. Энкениколай, **Т.М. Панова**, Ю.Л. Юрьев// Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 17. - №6. - С. 213-215.
15. Дроздова, Н.А. Применение нанопористых систем в промышленной биотехнологии / Н.А. Дроздова, **Т.М. Панова** // Пятый Международный Московский конгресс «Биотехнология: состояние и перспективы развития»: Материалы Пятого Московского конгресса, часть I (Москва 16-20 марта 2009г) М: ЗАО «Экспо – биотехнологии», РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2009. – 536 с.
16. Ловыгина, Д.О. Подготовка воды для пивоварения с помощью модифицированных древесных углей / Д.О. Ловыгина, К.Ю. Макарова, Н.А. Дроздова, **Т.М. Панова**, Ю.Л. Юрьев//Деревообработка: технология, оборудование, менеджмент XXI века: труды III Международного Евразийского симпозиума/ под науч. ред. В.Г. Новоселова. – Екатеринбург, 2008. - С. 66-70.
17. Тропина, К.Ю. Применение нанопористых материалов в промышленной технологии / К.Ю. Тропина, Н.А. Дроздова, **Т.М. Панова**, Ю.Л. Юрьев // Деревообработка: технология, оборудование, менеджмент XXI века: труды VI международного Евразийского симпозиума/ под науч. ред. В.Г. Новоселова. – Екатеринбург, 2011. - С.178-184.
18. Дроздова, Н.А. Использование активного угля ОУ-А для повышения коллоидной стойкости пива / Н.А. Дроздова, **Т.М. Панова**, К.Ю. Тропина // Деревообработка: технология, оборудование, менеджмент XXI века: труды V Международного Евразийского симпозиума. – Екатеринбург, 2010. - С. 146-151.
19. Юрьев, Ю.Л. Получение нанопористых углеродных материалов из мягколиственной древесины/ Ю.Л. Юрьев, **Т.М. Панова**, Н.А. Дроздова // Леса России и хозяйство в них. - 2016.- №4(59). - С. 77-82.
20. Ловыгина, Д.О. Подготовка воды для пивоварения с помощью модифицированных древесных углей / Д.О. Ловыгина, К.Ю. Макарова, Н.А. Дроздова, **Т.М. Панова**, Ю.Л. Юрьев // Социально-экономические и

экологические проблемы лесного комплекса в рамках концепции 2020: матер. VII Международ. науч.-техн. конф. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2009. – С. 57-60.

21. Дроздова, Н.А. Улучшение качества воды и пива с применением модифицированных древесных активных углей / Н.А. Дроздова, Ю.Л. Юрьев, **Т.М. Панова** // Научное творчество молодежи лесному комплексу России: матер. IV Всерос. науч.-техн. конф. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2008. – Ч.2. – 258 с.

22. Дроздова, Н.А. Влияние активных углей на окислительно-восстановительные свойства пива / Н.А. Дроздова, **Т.М. Панова**, К.Ю. Тропина // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. VI Всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и конкурса по программе «Умник». – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2010. – Ч.2 - С. 193-196.

23. Дроздова, Н.А. Использование нанопористых материалов в биотехнологии / Н.А. Дроздова, **Т.М. Панова**, К.Ю. Тропина, Ю.Л. Юрьев // Формирование регионального лесного кластера: Социально-экономические и экологические проблемы и перспективы лесного комплекса: матер. VIII Международ. науч.-техн. конф. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2011. – С.173-175.

24. Николаев, П.В. Адсорбционная обработка слабоалкогольных напитков / П.В. Николаев, **Т.М. Панова** // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. VII Всерос. науч.-техн. конф. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2011. – Ч.1. – С.184-185.

25. Карачевцев, А.В. Применение нанопористых материалов в промышленной биотехнологии / А.В. Карачевцев, К.Ю. Тропина, **Т.М. Панова** // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. VII Всерос. науч.-техн. конф. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2011. – Ч.1. – С.188-190.

26. Дроздова, Н.А. Применение нанопористых углеродных материалов для извлечения высокомолекулярных белков и полифенолов пива / Н.А. Дроздова, К.Ю. Тропина, **Т.М. Панова** // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. VI Всерос. науч.-техн. конф. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2011. – С.178-184.

27. Телегина, О.Н. О возможности повышения доброкачественности пивного сусла с помощью модифицированного древесного угля / О.Н. Телегина, Е.В. Евдокимова, **Т.М. Панова** // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. XIII Всерос. науч.-техн. конф. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2017. – С.454-455.

28. Краюхина, А.В. Исследование сорбционных характеристик древесного модифицированного угля / А.В. Краюхина, А.К. Томилова, О.Н. Телегина, Э.З. Хаснуллин, **Т.М. Панова** // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. XII Всерос. науч.-техн. конф. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2016. – С.243-245.

29. Николаев, П.В. Применение модифицированных древесных углей для повышения коллоидной стойкости пива / П.В. Николаев, Н.Г. Бурко, К.Ю. Тропина, **Т.М. Панова** // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. VI Всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и конкурса по программе «Умник». – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2010. – Ч.2. – С.208-211.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с заверенной подписью и указанием фамилии, имени, отчества, почтового адреса, наименования организации, должности и ученой степени (с указанием шифра специальности, по которой была защищена диссертация) лица, составившего отзыв, просим направлять по адресу: 620100 г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37, УГЛТУ, диссертационный совет Д.212.281.02, e-mail: d21228102@yandex.ru.

Подписано в печать . Объем 1,0 п.л. Заказ № . Тираж 100 экз.
620100 г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37. ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет». Сектор оперативной полиграфии РИО.